

JP56128730U

Publication number: JP56128730U

Publication date: 1981-09-30

Inventor:

Applicant:

Classification:

- **international:** H03J5/08; H03J5/04; H03J5/00; (IPC1-7): H03J5/04

- **european:**

Application number: JP19800024304U 19800228

Priority number(s): JP19800024304U 19800228

Report a data error here

Abstract not available for JP56128730U

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-128730

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 63/307
51/265
// B 01 J 27/06
31/04

識別記号
厅内整理番号
6526-4H
7059-4G
7059-4G

④ 公開 昭和56年(1981)10月8日
発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑤ トリメリット酸の製造方法

② 特 願 昭55-32394

② 出 願 昭55(1980)3月14日

⑦ 発明者 鈴木喬
新潟市附舟町1の4248

⑦ 発明者 北原宏一

新潟市有楽1丁目13番31号

⑦ 発明者 内藤進
新潟市五十嵐一の町5929

⑦ 出願人 三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

明細書

1. 発明の名称

トリメリット酸の製造方法

2. 特許請求の範囲

コバルト、マンガン及び臭素を触媒としてブソイドキュメンを酢酸中で液相空気酸化するに際し、反応を温度110～170℃で回分式反応と温度180～240℃での完全混合型連続式反応との二段階とし、且つ前段の回分式反応での酸素吸収量をブソイドキュメン1モル当たり2.8モル以上とすることを特徴とするトリメリット酸の製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明はトリメリット酸の製造方法に関し、更に詳しくはコバルト、マンガン及び臭素を触媒としてブソイドキュメンを酢酸中で液相空気酸化するに際し、反応を比較的の低温での回分式反応からなる前段と高温での完全混合型連続式

て必要な酸素吸収量を規定することにより、高収率にトリメリット酸を製造する方法に関する。

トリメリット酸は芳香族3塩基酸であつて高級可塑剤又は耐熱性プラスチック原料として重要なものであるが、その製造法としてはブソイドキュメンの空気酸化による方法が有利である。

ブソイドキュメンの空気酸化は、p-キシレン又はm-キシレンなどのアルキル芳香族化合物の空気酸化の場合と同様に、重金属触媒存在下に実施されるが、ブソイドキュメンの酸化の場合には、生成物トリメリット酸の二つのカルボキシル基がオルト位に位置するため、これが触媒の重金属と錯体を形成して触媒活性を低下させるので、このような構造を持たないアルキル芳香族化合物に比して一般に酸化収率が低いとされている。

この点に着目して、触媒系における種々な改良がなされ、例えば特開昭46-7173号のコバルト、マンガン、セリウム及び臭素の触媒

8434号のコバルト、マンガン、臭素にジルコンを共存せしめる方法が提案されているが、これらの方法によれば酸化収率は向上するものの、複雑な触媒系であるため触媒の回収再利用が困難となり、新たな問題点となつていて。

またアルキル芳香族化合物の液相空気酸化は気液間の物質移動を必要とすること、大きな発熱を伴うこと及び生成物が不溶でスラリーとなることなどのため、工業的には完全混合型の槽式反応器を用い、かつ連続式反応するのが有利であり、例えばテレフタル酸、イソフタル酸等の製造においては、この方法で安定した品質の製品が安全に生産されている。

しかるにトリメリット酸の製造においては前述の触媒改良法を含め、これまでの公知技術は、回分式又は半連続式によつてのみ実施されたものであつて、完全混合型の反応器によるトリメリット酸の連続的製法の開発が囁きされていた。

更にこの点を明白にするために、従来のトリ

本発明者らはこれら先行技術の欠点を補なう方法として、反応温度を110℃～170℃とした前段と、180℃～240℃とした後段とからなる二段槽式完全混合型連続式反応器中で特定の触媒条件下にブソイドキユメンを酸化する方法を発明し、特許出願した（特願昭54-77176号）。

この発明は、トリメリット酸の連続的製法を教示する最初のものであるが、完全混合型連続式反応に付随する、反応生成液の組成分布が広くなるという傾向があり、使用する触媒量が比較的多量の条件下でも、最終的なトリメリット酸収率がやや低いという欠点があつた。

そこで本発明者はこの欠点を解消するため鋭意検討を続けた結果、反応温度110～170℃での前段と180～240℃での後段との二段階とし、前段での反応を回分式とし且つ前段での酸素吸収量をブソイドキユメン1モル当たり2.8モル以上とすれば、後段の反応を連続式

メリット酸液相空気酸化技術を参照してみると、特公昭41-742は半連続式反応条件を与えるものであり、特公昭45-23732は改良触媒を用いる回分式又は半連続式操作を開示し、特開昭46-7173は段階的触媒添加を回分式及び半連続式に実施した例を示すものであつて、いずれの方法も工業的に有利とは言い難い。

この様にトリメリット酸の製造において、完全混合型の反応器による連続式反応が実施されていない原因是、次の如くであろうと考えられる。即ち一般に回分式操作の可能なものは管式反応器による連続式操作にそのまま適用できることが知られている。しかし回分式に実施できるからと言つても、副反応を伴う場合においては完全混合型反応器による連続式操作が適用できないことがあります。ブソイドキユメンからトリメリット酸を製造するのはその一つの例であることが発明者らの検討で明らかとなつた。即ちベンゼン環の分解を伴う副反応が多くトリメリット酸収率が極端に低下することが判つた。

れることを見い出した。

上記の発見は当業者にとつては画期的な事実である。なぜならブソイドキユメンの酸化において反応温度二段という概念を導入したとしても、主反応は当然温度の高い後段になると考へるのが通常であり、前記特願昭54-77176号の場合でも、前段反応の終了はブソイドキユメンの未反応残存量が10%以下となつた時点としている。ところがブソイドキユメンは主要な中間体であるジメチル安息香酸、メチルフタル酸を経つて、最終的なトリメリット酸になるために化学量論的に必要な酸素量は4.5倍モルであり、前段での酸素吸収量を2.8モル以上とすることは170℃以下の前段の反応では浴媒酢酸の燃焼によるCO₂の生成量がブソイドキユメン1モル当たり2モル程度であることを考慮に入れても、芳香族化合物の平均被酸化度を目的物であるメチルフタル酸の近くまで進めるということであつて、前段を主反応とす

連続法であつて温度一定であるため、回分反応における如き、一回毎の昇温、降温のくり返しによる反応器強度等への影響もなく、安全に反応を実施することができる。

実施例 1

内径250mm、内容積30ℓのチタン製酸化反応器を用いて前段の反応を回分式で行なつた。

反応温度120℃で酸化反応を開始させ、酸素吸収速度が減少し始めた時点で反応温度を150℃へ上昇させ、合計でブソイドキユメン1モル当り2.9モルの酸素を吸収させた。回分式反応で生成した混合物を内径56mm、内容積2ℓのチタン製酸化反応器に連続式で仕込み、連続式で抜き出しを行なつた。反応物の組成が定常化したのちサンプリングして分析した。反応条件及び結果を第1表に示す。

なお酸化反応器は還流コンデンサー、反応液仕込みノズル、窒素吹込みノズル及び内容物抜出し用ノズルが付してあり、4枚のターピン翼

を取付けた回転攪拌機により攪拌される。加熱冷却はジャケットによりなされる。

比較例 1

前段反応における酸素吸収量および反応時間をえた他は実施例1とは同一の条件で反応を行なつた。その反応条件及び結果を第1表に示す。

実施例 2

実施例1と同じ反応器を用い、反応条件をえて反応を行なつた。その反応条件及び結果を第1表に示す。なお前段の回分式反応は反応温度130℃で開始し、酸素吸収速度が減少し始めた時点で反応温度を170℃に上昇させたが、圧力もそれに合せて当初の6%Gから10%Gに上昇させた。

比較例 2

前段反応における酸素吸収量および反応時間

をえた他は実施例2とは同一の条件で反応を行なつた。その反応条件及び結果を第1表に示す。

第1表

		実験例 1	比較例 1	実験例 2	比較例 2
前段仕込み量	ブソイドキュメン 鉛 新酸コバルト (コバルト/酢酸濃度 ppm)	g g g (マンガン/酢酸濃度 ppm)	2100 5250 9.6 (430)	2100 5250 9.6 (430)	2100 5250 9.6 (430)
回分式	鉛 マンガン (マンガン/酢酸濃度 ppm)	g g (マンガン/酢酸濃度 ppm)	30.4 30.4 (1300)	30.4 30.4 (1300)	20.2 20.2 (865)
臭素	臭素 (臭素/酢酸濃度 ppm)	g (4900)	25.7 (4900)	25.7 (4900)	19.2 (3650)
前段反応条件	温度 圧力 排ガス流量 反応時間	℃ kg N ₂ /hr hr	120→150 6 2400 2	120→150 6 2400 1.7	120→150 6 2900 2
前段O ₂ 吸収量	前段生成混合物	モル (ブソイドキュメン1モル当り)	2.9	2.54	3.00
後段反応条件	ブソイドキュメン ジメチル安息香酸 メチルフタル酸 トリメリット酸 前段生成混合物	モル モル モル モル モル g/hr	- 7.9 56.7 12.1 8847 680	0.4 20.4 56.9 4.9 8749 685	0 6.8 54.1 15.2 8832 612
後段O ₂ 吸収量	後段出入口流量 (逆流方式) 滞留時間	g/hr (ブソイドキュメン1モル当り)	220 23 35.5 2	220 22 38.2 1.8	220 22 32.0 2
最終収率	ブソイドキュメン ジメチル安息香酸 メチルフタル酸 トリメリット酸	モル モル モル モル	- - 1.7 86.2	0 0 3.3 79.5	- - 1.3 84.2